

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

P0409-016EP

PUBLICATION NUMBER : 06144874
PUBLICATION DATE : 24-05-94

APPLICATION DATE : 30-10-92
APPLICATION NUMBER : 04316214

APPLICANT : ASAHI GLASS CO LTD;

INVENTOR : MORIMOTO TAKESHI;

INT.CL. : C03C 17/25 B60J 1/00 C03C 27/12 E06B 5/18

TITLE : HEAT RAY REFLECTIVE FILM AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a heat ray reflective film with radio wave transmissivity by coating a base with a liquid consisting mainly of electrically conductive oxide superfine particles, ruthenium oxide and specific metal oxide(s) followed by heating.

CONSTITUTION: A coating liquid consisting mainly of (A) electrically conductive oxide superfine particles, (B) ruthenium oxide and (C) at least one kind of metal oxide selected from silicon oxide, titanium dioxide, zirconium oxide and aluminum oxide, is applied on a base followed by heating to obtain the objective heat ray reflective film. With this method, the final film has high surface resistivity, thereby being furnished with radio wave transmissivity. Therefore, decline in the advantages of radio wave receivers (e.g. antennas) due to the influence of conventional heat ray reflective films can be prevented, and incidence of heat rays into rooms can effectively be reduced without hampering the indoor use of communication equipment.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-144874

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25	A	7003-4G		
B 6 0 J 1/00	Z	7447-3D		
C 0 3 C 27/12	L	7821-4G		
E 0 6 B 5/18				

審査請求 未請求 請求項の数6(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-316214

(22) 出願日 平成4年(1992)10月30日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 朝長 浩之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉塚 武司

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 熱線反射膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 アンチモン含有酸化錫や錫含有酸化インジウムといった熱線反射能を有する導電性酸化物を平均粒径100nm以下の超微粒子の状態で分散させた分散液に、ルテニウムキレート化合物と、微粒子表面被覆性及び被膜形成性を有するシリコン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、及びアルミニウム化合物のうち少なくとも1種を加えて得られるコーティング液を塗布した後加熱する。

【効果】 被膜中で導電性粒子の接触が抑えられ、表面抵抗が高い熱線反射膜が形成される。これによって電波の透過を阻害することなく効率的に熱線を反射する被膜を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性酸化物の超微粒子と、酸化ルテニウムと、さらに、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、及び酸化アルミニウムの中から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物とを主成分とする熱線反射膜であって、表面抵抗が $20\text{ K}\Omega/\square$ 以上であることを特徴とする熱線反射膜。

【請求項2】導電性酸化物の超微粒子として、 100 nm 以下の平均粒径を有する、アンチモン含有酸化錫微粒子または／かつ錫含有酸化インジウム微粒子を含み、酸化物換算で、アンチモン含有酸化錫または／かつ錫含有酸化インジウムを50重量%以上、酸化ルテニウムを3重量%以上、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムの合計を10重量%以上含むことを特徴とする請求項1記載の熱線反射膜。

【請求項3】導電性酸化物の超微粒子と、ルテニウム化合物と、さらに、珪素化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物の中から選ばれる少なくとも1種とを主成分とするコーティング液を塗布した後、加熱することによって熱線反射膜を製造することを特徴とする熱線反射膜の製造方法。

【請求項4】ルテニウム化合物として、キレート配位子と錯体を形成したルテニウム塩を含むことを特徴とする請求項3記載の熱線反射膜の製造方法。

【請求項5】コーティング液が、 $\text{Si}(\text{OR})_n$ 、 R_n 、 $\text{Ti}(\text{OR})_m$ 、 L_m 、 $\text{Zr}(\text{OR})_n$ 、 L_n 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 L_3 （ただし、 $m+n=4$ 、 $m=1\sim 4$ 、 $n=0\sim 3$ 、 $u+v=3$ 、 $u=1\sim 3$ 、 $v=0\sim 3$ 、 $\text{R}=\text{C}_1\sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{L}=\text{配位子}$ ）、あるいはこれらの重合体のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項3記載の熱線反射膜の製造方法。

【請求項6】表面に請求項1または2記載の熱線反射膜が施されたガラス物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車用ガラス、建材用ガラス等に利用できる電波透過性能を有する熱線反射膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、熱線反射膜は窒化チタンや銀、アルミニウム、といったような比較的導電性の高い物質を蒸着やスパッタリング法などの乾式法でコートすることによって得られてきた。しかし、これらの方法でコートした熱線反射膜は表面の電気伝導度が高く、その性質上電磁波遮蔽性の高いものとなり、電波が透過できないために室内アンテナやガラスプリントアンテナ、携帯電話に対応できないという欠点があった。

【0003】また、窒化チタンや銀などをコートすると可視光領域の反射率が高くなるために可視光透過率が低下し、そのままでは自動車用のガラスには使えないとい

う問題点もあるために、実際には反射防止膜が施されて使用されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の有する前述の問題点を解消し、電波透過性能を具備させた熱線反射膜、及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、導電性酸化物の超微粒子と、酸化ルテニウムと、さらに、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物とを主成分とする熱線反射膜であって、表面抵抗が $20\text{ K}\Omega/\square$ 以上であることを特徴とする熱線反射膜、及び、導電性酸化物の超微粒子と、ルテニウム化合物と、さらに、珪素化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種とを主成分とするコーティング液を塗布した後、加熱することによって熱線反射膜を製造することを特徴とする熱線反射膜の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明においては、熱線反射膜が室内に入る電波や室内の通信機材から発信される電波を遮蔽しないようにするために、熱線反射膜としては $20\text{ K}\Omega/\square$ 以上、好ましくは $1\text{ M}\Omega/\square$ 以上の表面抵抗値を有することが必要である。送受信する電波がFM、AM、TV、電話等の目的により対応して必要な熱線反射膜の表面抵抗値の下限が若干異なるが、 $1\text{ M}\Omega/\square$ 以上であればこれらのどの目的にも十分に対応できる。

【0007】本発明における熱線反射膜は、導電性薄膜によって熱線反射性能を発現するドルーデミラータイプの従来の熱線反射膜の電磁波遮蔽特性を消失させるべく、導電性酸化物の超微粒子を被膜中で高度に分散させることによって、導電性粒子どうしのコンタクトを制限し、それにより表面抵抗を高めたことを特徴としている。

【0008】本発明における導電性酸化物の超微粒子としては、アンチモン含有酸化錫（ATO）、錫含有酸化インジウム（ITO）等が利用できるが、経済性、化学的耐久性、再現性等から考えてアンチモン含有酸化錫が比較的好適に使用できる。

【0009】導電性酸化物の超微粒子の分散媒、分散法は特に限定される物ではなく種々使用可能である。例えば、水あるいはアルコール等の有機溶媒中に導電性酸化物超微粒子を添加し、酸あるいはアルカリを添加しpHを調整した後、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモキサー等の市販の粉碎器や超音波分散器などにより分散させて得ることができる。

【0010】分散液中の導電性酸化物超微粒子の平均粒径は 100 nm 以下となっていることが好ましい。好ましくは 50 nm 以下、特に好ましくは 20 nm 以下であ

ることが望ましい。100 nmを超える粒径を有する粒子を用いると被膜の透明性を阻害するおそれがあり、また被膜強度にも悪影響を与える。またこの分散液はアルコール、水などで任意に希釈して用いることができる。

【0011】本発明において、酸化ルテニウムは、それ自身導電体であるが、可視光領域～近赤外領域に非常に強い吸収を有しているために、表面抵抗値に影響を与えない程度のごく少量を添加することによって日射透過率(JIS-R3106)の低減に大きく寄与する。

【0012】本発明における塗布液中のルテニウム化合物には、β-ジケトンなどのキレート配位子と錯体を形成したルテニウム塩を使用することが重要である。キレート安定化されていないルテニウム化合物を使うと、それら無機ルテニウム化合物は加熱により分解して揮発しやすいために、加熱後のルテニウム量が仕込量に対して著しく低くなり、所望の透過率の低減効果が得られないし、またその効果の再現性も乏しくなる。使用するルテニウム塩には、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムなどがあるが、経済性、入手しやすさ等を考慮すると塩化ルテニウムが比較的好適に利用できる。

【0013】ルテニウム化合物のキレート錯体は、ルテニウム塩に配位子となる有機化合物を反応させることによって容易に得られる。この反応は有機配位子が液体(アセチルアセトンなど)であれば無溶媒で行ってもよいし、また生成物の溶剤となる有機溶媒中に行ってもよい。反応が進みにくい時には、加熱するなどして反応を促進させることもできる。

【0014】ルテニウムキレート錯体の配位子(Lとする)の数はL/Ruのモル比で1～3にするとよい。配位子がこれより少ないと、前述したようにルテニウム化合物が揮発しやすくなるし、またこれより多くてもルテニウムと反応できないために無駄となる。

【0015】本発明のコーティング液は、上記の導電性酸化物の超微粒子の分散液と、ルテニウムキレート化合物と、それにバインダ成分としての珪素化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種を含む溶液とを混合し、所望の濃度にアルコールなどの有機溶剤で希釈することによって得られる。

【0016】具体的には、 $Si(OR)_m \cdot R_n \cdot Ti(OR)_m \cdot L_n$ 、 $Zr(OR)_m \cdot L_n \cdot Al(OR)_m \cdot L_n$ (ただし、 $m+n=4$ 、 $m=1\sim4$ 、 $n=0\sim3$ 、 $u+v=3$ 、 $u=1\sim3$ 、 $v=0\sim3$ 、 $R=C_1\sim C_4$ のアルキル基、 $L=\beta$ -ジケトンなどのキレート配位子、ステアリン酸などのアシレート配位子から選ばれる少なくとも1種の配位子)、あるいはこれらの重合体のうち少なくとも1種、あるいはそれらの部分加水分解物を含む溶液と、キレート配位子と錯体を形成したルテニウム化合物を含んだ溶液を導電性酸化物の超微粒子分散液に添加するのが好ましい。

【0017】これらの金属有機化合物は、バインダとして働くばかりでなく、コーティング液中で酸化物粒子表面の水酸基と結合して酸化物粒子のまわりを覆うために、液中での酸化物粒子の分散性を高め、また被膜となったときの高抵抗化に有効に働く。

【0018】導電性酸化物超微粒子としてアンチモン含有酸化錫を用いる場合、 $20 K\Omega/\square$ 以上の表面抵抗を付与させて電波透過性能を持たせ、かつ熱線反射性能を有する膜を形成するための好ましい膜組成比としては、酸化物換算(重量%)で $ATO:RuO_2:MO_2=50\sim90:3\sim10:10\sim47$ (MO_2 は SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 の合計を示す。)である。導電性粒子がこの組成比より少ないと有効な熱線反射性能を具備することができず、また多いと膜強度が低下するので好ましくない。また、酸化ルテニウムがこれより少ないとルテニウムの吸収を日射透過率の低減に寄与させることができず、これより多くなると表面抵抗値の低下や膜強度の低下を招くおそれがある。

【0019】また、電波透過熱線反射膜形成用のコーティング液には、総固形分量が溶媒に対して1～30重量%であることが好ましい。

【0020】本発明における基体ガラスとしては、自動車用、建築用ガラスとして通常使用されているソーダライムシリケートガラスからなる普通板ガラス、フロート板ガラスなどが使用でき、またより熱線遮蔽性能を持たせるために熱線吸収ガラスを使用することもできる。

【0021】本発明においては、上述の導電性酸化物の超微粒子の分散液に、バインダ成分である金属有機化合物を添加したコーティング液を塗布した後、加熱することによって電波透過性能を有する熱線反射膜を形成する。基体への塗布法は特に限定される物ではなく、スプレー法、ディップ法、ロールコート法、メナスカコート法、スピコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法等が利用できる。

【0022】また、熱線反射膜の膜厚は500 Åから1 μmが好ましく、それ以下では熱線反射性能が劣り、それ以上では被膜の可視光線透過率が減少し、透明性が損なわれるので好ましくない。

【0023】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの実施例に限定される物ではない。以下の実施例及び比較例において、得られた膜の評価方法は次の通りである。

【0024】1) 表面抵抗値

ハイレスタ抵抗測定器(三菱油化製)により膜表面の表面抵抗値を測定。

2) 電波透過性能

ネットワークアナライザ(ヒューレットパッカード社製)を用いて45 MHz～1 GHzの周波数帯での膜による減衰率を測定。

【0025】3) 熱線遮蔽性能

分光光度計(日立製作所製)により340~1800nmの透過率を測定し、JIS-R3106に従って日射透過率(T_e)、可視光透過率(T_v)を算出し、基材ガラスとの透過率の差(ΔT_e 、 ΔT_v)、及びその比($\Delta T_e / \Delta T_v$)をもって評価した。

【0026】【実施例1】Sbを9mol%含有する酸化錫超微粒子(ATOという、以下同じ。平均粒径10nm)30gをKOH水溶液70g中に添加してサンドミルで4時間攪拌分散させた後90℃で1時間加熱解膠し、希釈後イオン交換したものを固形分20重量%まで濃縮した(A液)。塩化ルテニウム結晶(ルテニウム含有量:38%)にアセチルアセトンをルテニウムに対して2倍モル量添加して90℃で1時間加熱し、ルテニウムキレート錯体を得た(B液)。

【0027】けい酸エチル重合物(多摩化学工業社製、商品名シリケート40)10重量部にエタノール(61重量部)、 H_2O (9重量部)、 HCl (0.02重量部)を加えて加水分解を行った(C液)。A液、B液、C液をATO:RuO₂:SiO₂=60:7:33(重量比)となるように混合し、エタノールで酸化物換算総固形分量で5重量%となるように希釈してコーティング液を得た。

【0028】このコーティング液を厚さ2mmのフロートガラス板にスピンコーターを用いて500rpm、30秒で塗布した後180℃の乾燥器で10分乾燥し、500℃の電気炉で30分間焼き付けてコート膜を得た。得られたコート膜の膜厚は2200Å、表面抵抗値は4MΩ/□、 $\Delta T_e = 22\%$ 、 $\Delta T_v = 11\%$ であった($\Delta T_e / \Delta T_v = 2.0$)。また、電波透過性は、45MHz~1GHzでの減衰率を測定したところ、全帯域にわたって0dBであった。

【0029】【実施例2~5】A液を限外濾過装置によって固形分40%にまで濃縮した(D液)。ジルコニウムアセチルアセトンブトキシド($Zr(C_4H_7O_2)_2 \cdot (OC_4H_9)_2$)のエタノール溶液に H_2O をZrに対して16mol比、 HCl (36.5%)をZrO₂に対して5重量%添加してZrO₂換算で10重量%の溶液とした(E液)。

【0030】実施例1に示されるB、C液、及びD液、E液を用いて、ATO:RuO₂:ZrO₂:SiO₂が重量比で表1の組成となるように混合し、イソプロパノールで固形分10重量%となるように希釈してコーティング液とした。得られたコーティング液を用いて、図1に示すようなディップコーティング装置で、片面をマスキングした厚さ4mmのフロート板ガラス上に20cm/分の速度で引き上げ塗布し、150℃の乾燥器で5分間乾燥させた後600℃で5分間焼き付けを行った。結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

例No.	ATO:RuO ₂ :ZrO ₂ :SiO ₂
実施例2	55:9:6:30
実施例3	58:7:5:30
実施例4	67:6:6:21
実施例5	67:3:6:25

【0032】【実施例6】チタニウムアセチルアセトンイソプロポキシド($Ti(C_3H_7O_2)_2 \cdot (OC_3H_7)_2$)とアルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロポキシドAl($C_3H_7O_2$)(OC_3H_7)₂をT1/A1=1/4(モル比)となるように混合しエタノールで希釈した後、 H_2O をTi+Alに対して8モル比、 HCl (36.5%)をTiO₂+Al₂O₃に対して20重量%添加して酸化物換算固形分10重量%の溶液とした(F液)。実施例2に示されるE液のかわりにF液を用いる以外は実施例2と同様に行った。

【0033】得られたコート膜の膜厚は2000Å、表面抵抗は2MΩ/□、熱線遮蔽性能は $\Delta T_e = 25\%$ 、 $\Delta T_v = 12\%$ であった($\Delta T_e / \Delta T_v = 2.1$)。電波透過性は、測定した45MHz~1GHzの全帯域にわたって減衰率は0dBであった(表2参照)。

【0034】【比較例1】窒素/Ar雰囲気中でチタンターゲットを用いて反応性スパッタリングによりTiN膜を形成した。得られた膜の膜厚は200Å、表面抵抗は500Ω/□、熱線遮蔽性能は $\Delta T_e = 14\%$ 、 $\Delta T_v = 13\%$ であった($\Delta T_e / \Delta T_v = 1.1$)。電波透過性は、80MHz(FMラジオ波帯)、220MHz(VHFテレビ波帯)、620MHz(UHFテレビ波帯)、900MHz(携帯電話使用帯)での減衰率を測定したところ、それぞれ-0.5dB、-1.0dB、-2.5dB、-4.0dBであった(表2参照)。

【0035】【比較例2】実施例2に示されるコーティング液で、ルテニウム源のB液のかわりに塩化ルテニウムをエタノールに溶解した溶液(ルテニウム含有量10%)を用いる以外は実施例2と同様に行った。得られたコート膜は肉眼で判別できるくらいに可視光の透過率にムラが生じ、その膜厚は2000Å、表面抵抗は25MΩ/□、熱線遮蔽性能は $\Delta T_e = 5 \sim 8\%$ 、 $\Delta T_v = 3 \sim 5\%$ であった($\Delta T_e / \Delta T_v = 1.6 \sim 1.7$)(表2参照)。

【0036】

【表2】

		膜厚 (A)	表面抵抗値 (Ω/\square)	ΔT_e (%)	ΔT_v (%)	$\Delta T_e / \Delta T_v$	減衰率/dB			
							60°	220°	620°	900°
実施例	1	2200	4M	22	11	2.0	0	0	0	0
	2	2000	56M	27	14	1.9	0	0	0	0
	3	2200	40M	21	10	2.1	0	0	0	0
	4	1900	6M	19	9	2.1	0	0	0	0
	5	2000	16M	15	7	2.1	0	0	0	0
	6	2000	3M	25	12	2.1	0	0	0	0
比較例	1	200	500	14	13	1.1	-0.5	-1.0	-2.5	-4.0
	2	2000	25M	8	4	2.0	0	0	0	0
*: MHz を示す										

【0037】上記試験結果からも明らかなように、本発明による熱線反射膜によれば、表面抵抗値を下げることなく熱線を有効に遮蔽することができる。また、可視光線透過率は日射透過率に比較して低下しないため、可視光線透過率を確保したい部位（例えば、自動車用窓ガラス等）への適用も可能となる。

【0038】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、高い表面抵抗を有する熱線反射膜を形成させることができるため、それにより電波透過特性を具備させられる。したがって、熱線反射膜の影響による電波受信体（アンテナなど）の利得の低下を防止することができ、室内での通

信機器の使用を妨げることなく、かつ熱線の室内への入射を有効に減じることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2～5に用いたディップコーティング装置

【符号の説明】

- 1：ガラス基板
- 2：液だめ
- 3：塗布液
- 4：フード
- 5：ブーリー

(6)

特開平6-144874

【図1】

